(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平8-31802

(43)公開日 平成8年(1996)2月2日

(51) Int.Cl.º

 FI.

技術表示箇所

H01L 21/3065

C23F 4/00

E 9352-4K

H 0 1 L 21/302

F

審査蘭求 未離求 請求項の数25 OL (全 16 頁)

(21)出願番号

(22)出願日

特颐平6-165153

平成6年(1994)7月18日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立頃作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 田子 一急

茨城県日立市大みか叮七丁目2番1号 株

式会社日立製作所エネルギー研究所内

(72)発明者 致見 秀之

茨城県日立市大みか叮七丁目2番1号 株

式会社日立製作所エネルギー研究所内

(72)発明者 徳永 尚文

東京都育梅市今井叮2362番地 株式会社日

立製作所デパイス開発センタ内

(74)代理人 弁理士 春日 駁

#### (54) 【発明の名称】 エッチング方法及びエッチング装置

#### (57)【要約】

【目的】SiO<sub>2</sub>エッチレートを低下させることなく選択比を向上することができるエッチング方法及びエッチング装置を提供することにある。

【構成】エッチングガス21には $C_nF_n$ ( $m>n \ge 2$  又はn=4,m=1)で表されるガスと $C_nF_n$ ガスとが含まれる。ブラズマ生成室3 aにはマイクロ波が導入されるとともに磁場が加えられ、エッチングガス21は電子サイクロトロン共鳴によりプラズマ化されて解離しプラズマ4と中性解離種とが生成する。中性解離種はフルオロ膜として $S_iO_n$ 酸化膜上に付着し、イオン性解離種が衝突することによって $S_iO_n$ 膜表面が所定形状にエッチングされる。ここで $C_nF_n$ ( $m>n \ge 2$  又はn=4,m=1)は $S_iO_n$ エッチング性が大きく、 $C_nF_n$ は $S_i$ 保護性・ $D_n$ ジスト保護性・ $S_iO_n$ 、 $C_n$ 、 $C_n$  に  $C_n$  に

44	4	0	*
(1)	CF4.CHF1. C1F4.	CF1. F. CF3.01.C10.	Cefi. Cifi. CF.
810×14018	CH#1,Cefi, Cifi,	CO, CHF, CHEF, CHEF	CIFI. CIF.
	CO.Ot. CH1F.	CMF. CMFs. CPFs,CaFs	Cifi. Giz.CHI. CFs. CF
2, 4 > FB	1.0.0.	F.CH.Ft. C.F.CF.(CF1)	Cafr. Cafr. Cafr.
(1)	01. 0F1. CHF1.	C1f 4, CF1, CtF1,	Crf 1, Cf. (CF+)Crf, C0, C10.
\$1 00H	f. 6fe.	Cafe. Gift.	CHF1. Gafs. CHrf1.CHF.CHEF.
3	1	CHF1. C1Ft. CF1, C1F1.	C1/1.Cf.(Cf+)C1f. C0.CtO.
vøx≀#Q# F.CFe.	F.CF4.	Cife. Cift.	CHFr. Cafs. Chrf. CHF, CHF.
(3)	CHEF. CHIFE, CHFE, CHF,	Gifg, Cifi, Cifg,	Caft, Cifi.
SINACIE	STATE H.F.OL CFA.CHTI, CFI.	Crfs, Cf1,	CF. (CF+). C1f.(CO.C1O.

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エッチングガスに変動する電磁界を加え てブラズマを発生させ、Si基板に形成されたSiO、 膜表面を所定の形状にブラズマエッチングするエッチン グ方法において、

前記エッチングガスは、Si保護性・レジスト保護性・Si,N,保護性のいずれもが大きくSiO,付着性が小さくない性質を有する第1のガスと、SiO,エッチング性の大きい性質を有する第2のガスとを含むことを特徴とするエッチング方法。

【請求項2】 請求項1記載のエッチング方法において、前記第1のガスは、Si保護性・レジスト保護性・Si,Na保護性のいずれもが大きくSiO,付着性が小さくない第1の解離種を生成するガスであることを特徴とするエッチング方法。

【請求項3】 請求項1記載のエッチング方法において、前記第2のガスは、SiO,エッチング性の大きい第2の解離種を生成するガスであることを特徴とするエッチング方法。

【請求項4】 請求項1記載のエッチング方法において、前記第1のガスは、C.F.及びC.F.のうち少なくとも一方であることを特徴とするエッチング方法。

【請求項5】 請求項1記載のエッチング方法において、前記第2のガスは、C。F。(m>n≥2)及びCF。のうち少なくとも一方であることを特徴とするエッチング方法。

【請求項6】 請求項1記載のエッチング方法において、前記第1のガスは、C,F,及びC,F,のうち少なくとも一方であり、前記第2のガスは、C,F。(m>n≥2)及びCF,のうち少なくとも一方であることを特徴とするエッチング方法。

【請求項7】 請求項6記載のエッチング方法において、前記第1のガスは、CO及びC,O,の少なくとも一方をさらに含むことを特徴とするエッチング方法。

【請求項8】 請求項1記載のエッチング方法において、前記第1のガスは、C,O,であり、前記第2のガスは、C,F。(m>n≥2)及びCF,のうち少なくとも一方であることを特徴とするエッチング方法。

【請求項9】 請求項1記載のエッチング方法において、前記第1のガスはCOであり、前記第2のガスはC 40 , F , であることを特徴とするエッチング方法。

【請求項10】 請求項1又は5記載のエッチング方法 において、前記エッチングガスは、前記第1のガスを選択的に励起し解離させて第1の解離種を生成させる第3のガスをさらに含み、かつ前記第1のガスはC,F,であることを特徴とするエッチング方法。

【請求項11】 請求項10記載のエッチング方法において、前記第3のガスは、分子軌道計算による前記第1の解離種のしきいエネルギーとほぼ等しい準安定準位エネルギーを備えた不活性ガスであることを特徴とするエ

ッチング方法。

【請求項12】 請求項10記載のエッチング方法において、前記第3のガスは、前記エッチングガス全体に対する体積比が50%以上であることを特徴とするエッチング方法。

【請求項13】 請求項10記載のエッチング方法において、前記第3のガスは、He,Ne,Ar,Xeのうち少なくとも1つであることを特徴とするエッチング方法。

10 【請求項14】 請求項10記載のエッチング方法において、前記第1の解離種は、C,F,CF及びCF\*のうち少なくとも1つであることを特徴とするエッチング方法。

【請求項15】 請求項10記載のエッチング方法において、前記第3のガスはHeであり、前記第1の解離種はCF及びCFであることを特徴とするエッチング方法。

【請求項16】 請求項10記載のエッチング方法において、前記第3のガスはNeであり、前記第1の解離種20 はCF及びCFであることを特徴とするエッチング方法。

【請求項17】 請求項10記載のエッチング方法において、前記第3のガスはArであり、前記第1の解離種はCFであることを特徴とするエッチング方法。

【請求項18】 請求項10記載のエッチング方法において、前記第3のガスはXeであり、前記第1の解離種はC,F及びCFであることを特徴とするエッチング方法

【請求項19】 請求項10記載のエッチング方法にお 30 いて、前記第1のガスは、CO及びC,O,の少なくとも 一方をさらに含むことを特徴とするエッチング方法。

【請求項20】 請求項10記載のエッチング方法において、前記第3のガスの前記エッチングガス全体に対する体積比を増加させることにより、前記SiOx膜表面に衝突するイオン数を増加させることを特徴とするエッチング方法。

【請求項21】 請求項10記載のエッチング方法において、前記第1のガスの前記エッチングガス全体に対する体積比を増加させることにより、SiOz酸化膜表面の活性サイトを増加させることを特徴とするエッチング方法。

【請求項22】 エッチングガスに変動する電磁界を加えて前記エッチングガスを解離させることによりイオン性解離種及び電子からなるプラズマと中性解離種とを発生させ、この中性解離種をSi基板に形成されたSiO, 膜表面に付着させるとともにその付着した中性解離種に前記イオン性解離種を衝突させることにより、前記SiO, 膜表面を所定の形状にエッチングするエッチング方法において、

ネルギーを備えた不活性ガスであることを特徴とするエ 50 前記エッチングガスは、Si保護性・レジスト保護性・

ר

Si,N.保護性のいずれもが大きくSiO.付着性が小さくない性質を有する第1のガスと、SiO.エッチング性の大きい性質を有する第2のガスとを含むことを特徴とするエッチング方法。

【請求項23】 上部にSiO,膜が形成されたSi基板が内部に配置されるとともにエッチングガスが導かれる容器と、その容器に導かれたエッチングガスに変動する電磁界を加えてプラズマを発生させるプラズマ発生手段とを備え、前記SiO,膜表面を所定の形状にプラズマエッチングするエッチング装置において、

前記エッチングガスは、C.F.,C.F.及びC,O.のうち少なくとも1つと、C.F.(m>n≥2)及びCF. のうち少なくとも一方とを含むことを特徴とするエッチング装置。

【請求項24】 請求項23記載のエッチング装置において、前記ブラズマ発生手段は、前記容器内にマイクロ波を導入するとともに磁場を発生させ、前記エッチングガスを電子サイクロトロン共鳴によってブラズマ化する手段であることを特徴とするエッチング装置。

【請求項25】 請求項23記載のエッチング装置にお 20いて、前記エッチングガスは、 $C_*F_*$ と、 $C_*F_*$ (m>  $n \ge 2$ )及び $CF_*$ のうち少なくとも一方と、 $He_*N$   $e_*$ A $r_*$ X $e_*$ のうち少なくとも 1 つとを含むことを特徴とするエッチング装置。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、プラズマエッチングによるエッチング方法に係わり、特に、半導体装置のエッチングプロセスに好適なエッチング方法及びそのエッチング方法を実施するエッチング装置に関する。

[0002]

【従来の技術】IC・LSI等の半導体装置は、表面に SiO、酸化膜を形成したSi基板とその基板の上に設 けられた半導体要素 (ダイオード等) からなる半導体チ ップをリードフレームの上面に搭載し、半導体チップの 端子とリードフレームのリードとの間を金属細線で接続 して構成されている。この基板の形成にあたってはSi O<sub>1</sub>酸化膜をエッチングにより所定の形状に形成する が、このエッチングプロセスにおいては、微細パターン 形成を目的としプラズマエッチングが行われている。と 40 のプラズマエッチングにおいては、例えば反応室内にエ ッチングガスとしてCnFm(m>n≥2又はm=4, n=1)で表されるガス(以下適宜、C。F。系ガスと 略す)を導入し、電極に高圧を印加して放電させプラズ マを生成すると共に、ブラズマ中の電子との衝突によっ てこのC。F。系ガス分子を解離させる。このとき原則 として中性解離とイオン性解離とが生じ、中性解離種で ある付着性のラジカル・分子がフルオロ膜としてSiO **ス酸化膜上に付着するとともに、イオン性解離によって** 

着した中性解離種とSi〇、とが気化し、Si〇、酸化膜 を所定の形状に刻むことができる。

【0003】かかるブラズマエッチング装置には、電磁波の導入方法とブラズマの生成方法の違いにより、方式の違う装置が存在し、反応室内圧力の大きさが異なる。 ECRマイクロ波、ヘリコン、マグネトロン、RFの各ブラズマ装置では、それぞれの圧力のおよその範囲は、1~5mTorr、10~100mTorr、10~100mTorr、10~100mTorrである。 RFのような高圧力の装置では、主ガスとしてArを使用する。Arの励起、電離には高エネルギーの電子が消費されるため、導入ガス分子としては、CF・、CHF、が用いられる。また、マグネトロンにおいても、Arを混合する場合がある。

【0004】 ここにおいて、近年、高集積化の進展により、64MDRAM以降の半導体装置におけるSiO、酸化膜のエッチングでは、アスペクト比(深さ/底辺長さ)の高い溝又は穴を掘る技術が求められている。アスペクト比を高くするには、エッチレート・アスペクト比の場所による差異や保護膜の薄膜化をカバーするために、選択比(=(SiO、エッチレート)/(SiO、以外エッチレート))の向上が不可欠になる。

【0005】ここにおいて、半導体チップのSi基板上 のSi〇、酸化膜のエッチングは、Si〇、酸化膜の上に レジストによるパターンを形成し、これをマスクとして SiO,酸化膜のみを所定形状にエッチングする。した がって、選択比の向上のためには、Si〇ュエッチレー トと、Siエッチレート・レジストエッチレートとの比 を大きくしなければならない。また近年、エッチングに より極細の溝を得ようとする場所の両側におけるSiと SiO<sub>2</sub>酸化膜との中間に予めpolySiの電極を埋め込 み、この後でエッチングを行うことにより高いアスペク ト比を得る手法が行われており、この場合、そのpolyS i 電極の外側をSi, N, で覆う構造となるので、選択比 の向上を考える場合には、このSi,N。エッチレートも 考慮に入れる必要がある。すなわち、以上より、向上す べき選択比= (SiO<sub>2</sub>エッチレート)/((Siエッチ レート)or(レジストエッチレート)or(Si,N,エッチレ ート)) となる。そしてこのとき、エッチングガスのS iO,付着性が大きくかつSiO,エッチング性が大きく なればSiO,エッチレートが大きくなり、またSi保 護性・レジスト保護性・Si,N,保護性が大きくなれば Siエッチレート、レジストエッチレート若しくはSi ,N,エッチレートが小さくなる関係となる。

選択比を向上させるものである。

#### [0007]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記公知技術においては以下の問題点が存在する。一般に、半導体装置のSi〇,酸化膜のエッチングにおいては、生産性等の観点からSi〇,エッチレート約0.4μm/分以上が要求されている。よって例えば、1993 DRY PROCESS SYMPOSIUM P103-108 HIGH RATE AND HIGH SELECTIV ITYSiQETCHING EMPLOYNG INDUCTIVELY COUPLED PLASMA FIg3,6,9 等に示されているように、従来のC。F。系ガ 10スを用いた場合においてもこれ以上のエッチレートとなるようにプラズマエッチングが行われる。

【0008】しかし、上記公知技術によれば、C.F.ガ スを用いることによって、選択比(SiO,エッチレー ト/Siエッチレート)が従来のC。F。系ガス (CF. ・C, F, )を用いた場合に比し向上しているものの、S iO、エッチレートの値そのものは従来のC。F。系ガス (CF.・C.F.)を用いた場合に比し大きく低下して いる。また、そもそも上記公知技術におけるエッチング 条件は、従来のCFガスを用いた場合であってもエッチ 20 レートが約0.4 μm/分よりかなり小さく (CF.:  $0.11 \mu m$ /分、C,F<sub>a</sub>:  $0.09 \mu m$ /分)、C<sub>a</sub>F<sub>a</sub> を用いた場合ではそれよりさらに小さいO.065 μm /分であるので、このままこの公知技術の結果を半導体 装置のSiO<sub>2</sub>酸化膜のエッチングに適用するのは妥当 性がない。さらに、選択比を考える場合に、Siエッチ レートしか考慮されておらずレジスト・Si,N,エッチ レートについては考慮されていない。

【0009】本発明の目的は、SiO,エッチレートを 低下させることなく選択比を向上することができるエッ 30 チング方法及びエッチング装置を提供することにある。 【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明によれば、エッチングガスに変動する電磁界を加えてブラズマを発生させ、Si基板に形成されたSi〇, 膜表面を所定の形状にプラズマエッチングするエッチング方法において、前記エッチングガスは、Si保護性・レジスト保護性・Si¸N, 保護性のいずれもが大きくSi〇, 付着性が小さくない性質を有する第1のガスと、Si〇, エッチング性の大きい性質を有する第2のガスとを含むことを特徴とするエッチング方法が提供される。

【0011】好ましくは、前記エッチング方法において、前記第1のガスは、Si保護性・レジスト保護性・Si,N.保護性のいずれもが大きくSiO.付着性が小さくない第1の解離種を生成するガスであることを特徴とするエッチング方法が提供される。

【0012】また好ましくは、前記エッチング方法において、前記第2のガスは、SiOzエッチング性の大きい第2の解離種を生成するガスであることを特徴とする

エッチング方法が提供される。

【0013】さらに好ましくは、前記エッチング方法において、前記第1のガスは、C。F。及びC、F、のうち少なくとも一方であることを特徴とするエッチング方法が提供される。

【0014】また好ましくは、前記エッチング方法において、前記第2のガスは、C,F。(m>n≥2)及びCF.のうち少なくとも一方であることを特徴とするエッチング方法が提供される。

 【0015】さらに好ましくは、前記エッチング方法に おいて、前記第1のガスは、C,F。及びC,F,のうち少 なくとも一方であり、前記第2のガスは、C,F。(m> n≥2)及びCF,のうち少なくとも一方であることを 特徴とするエッチング方法が提供される。

【0016】また好ましくは、前記エッチング方法において、前記第1のガスは、CO及びC,O,の少なくとも一方をさらに含むことを特徴とするエッチング方法が提供される。

【0017】さらに好ましくは、前記エッチング方法に おいて、前記第1のガスは、C,O,であり、前記第2の ガスは、C,F。(m>n≥2)及びCF,のうち少なく とも一方であることを特徴とするエッチング方法が提供 される。

【0018】また好ましくは、前記エッチング方法において、前記第1のガスは、COであり、前記第2のガスは、C、F、であることを特徴とするエッチング方法が提供される。

【0019】さらに好ましくは、前記エッチング方法に おいて、前記エッチングガスは、前記第1のガスを選択 的に励起し解離させて第1の解離種を生成させる第3の ガスをさらに含み、かつ前記第1のガスはC,F,である ことを特徴とするエッチング方法が提供される。

【0020】また、好ましくは、前記エッチング方法に おいて、前記第3のガスは、分子執道計算による前記第 1の解離種のしきいエネルギーとほぼ等しい、準安定準 位エネルギーを備えた不活性ガスであることを特徴とす るエッチング方法が提供される。

【0021】さらに好ましくは、前記エッチング方法において、前記第3のガスは、前記エッチングガス全体に対する体積比が50%以上であることを特徴とするエッチング方法が提供される。

【0022】また好ましくは、前記エッチング方法において、前記第3°のガスは、He,Ne,Ar,Xeのうち少なくとも1つであることを特徴とするエッチング方法が提供される。

【0023】さらに好ましくは、前記エッチング方法に おいて、前記第1の解離種は、C,F,CF及びCF'の うち少なくとも1つであることを特徴とするエッチング 方法が提供される。

い第2の解離種を生成するガスであることを特徴とする 50 【0024】また好ましくは、前記エッチング方法にお

いて、前記第3のガスはHeであり、前記第1の解離種 はCF及びCF'であることを特徴とするエッチング方 法が提供される。

【0025】さらに好ましくは、前記エッチング方法に おいて、前記第3のガスはNeであり、前記第1の解離 種はCF及びCF'であることを特徴とするエッチング 方法が提供される。

【0026】また好ましくは、前記エッチング方法にお いて、前記第3のガスは、Arであり、前記第1の解離 種は、CFであることを特徴とするエッチング方法が提 10 供される。

【0027】さらに好ましくは、前記エッチング方法に おいて、前記第3のガスはXeであり、前記第1の解離 種はC、F及びCFであることを特徴とするエッチング 方法が提供される。

【0028】また好ましくは、前記エッチング方法にお いて、前記第1のガスは、CO及びC,O,のうち少なく とも一方をさらに含むことを特徴とするエッチング方法 が提供される。

において、前記第3のガスの前記エッチングガス全体に 対する体積比を増加させることにより、前記SiO, 膜 表面に衝突するイオン数を増加させることを特徴とする エッチング方法が提供される。

【0030】また好ましくは、前記エッチング方法にお いて、前記第1のガスの前記エッチングガス全体に対す る体積比を増加させることにより、SiO,酸化膜表面 の活性サイトを増加させることを特徴とするエッチング 方法が提供される。

【0031】さらに上記目的を達成するために、本発明 30 ができる。 によれば、エッチングガスに変動する電磁界を加えて前 記エッチングガスを解離させることによりイオン性解離 種及び電子からなるプラズマと中性解離種とを発生さ せ、この中性解離種をSi基板に形成されたSiOz膜 表面に付着させるとともにその付着した中性解離種に前 記イオン性解離種を衝突させることにより、前記SiO ,膜表面を所定の形状にエッチングするエッチング方法 において、前記エッチングガスは、Si保護性・レジス ト保護性·Si,N,保護性のいずれもが大きくSiO, ,エッチング性の大きい性質を有する第2のガスとを含 むことを特徴とするエッチング方法が提供される。

【0032】また上記目的を達成するために、本発明に よれば、上部にSiO,膜が形成されたSi基板が内部 に配置されるとともにエッチングガスが導かれる容器 と、その容器に導かれたエッチングガスに変動する電磁 界を加えてプラズマを発生させるプラズマ発生手段とを 備え、前記SiO1膜表面を所定の形状にプラズマエッ チングするエッチング装置において、前記エッチングガ

と、C.F. (m>n≥2)及びCF.のうち少なくとも 一方とを含むことを特徴とするエッチング装置が提供さ れる.

【0033】好ましくは、前記エッチング装置におい て、前記ブラズマ発生手段は、前記容器内にマイクロ波 を導入するとともに磁場を発生させ、前記エッチングガ スを電子サイクロトロン共鳴によってプラズマ化する手 段であることを特徴とするエッチング装置が提供され る.

【0034】また好ましくは、前記エッチング装置にお いて、前記エッチングガスは、C,F,と、C,F。(m> n ≥ 2) 及びC F o のうち少なくとも一方と、He .N e,Ar,Xeのうち少なくとも1つとを含むことを特徴 とするエッチング装置が提供される。

[0035]

【作用】以上のように構成した本発明においては、エッ チングガスの備えた第1のガスが、Si保護性・レジス ト保護性・Si,N。保護性が大きい性質を有することに より、Siエッチレート・レジストエッチレート・Si 【0029】さらに、好ましくは、前記エッチング方法 20 ,N,エッチレートが小さくなる。また第1のガスがSi O,付着性が小さくない性質を有するとともに第2のガ スがSiO、エッチング性が大きい性質を有することに より、SiO<sub>2</sub>エッチレートが大きくなる。よって、結 果として選択比((SiO,エッチレート)/(Siエッチ レート)or(レジストエッチレート)or(Si,N,エッチレ ート)) を向上することができる。またこのときSiO, エッチレート自体も大きくなるので、SiOュエッチレ ートを大きく低下させる公知技術と異なり、SiO,エ ッチレートを低下させることなく選択比を向上すること

【0036】また第1のガスは、Si保護性・レジスト 保護性・Si,N,保護性のいずれもが大きくSiO,付 着性が小さくない第1の解離種を生成するガスであるこ とにより、Si保護性・レジスト保護性・Si,N₄保護 性のいずれもが大きくSiOz付着性が小さくない性質 を有するエッチングガスを実現することができる。さら に第2のガスは、SiO,エッチング性の大きい第2の 解離種を生成するガスであることにより、SiOュエゥ チング性の大きい性質を有するエッチングガスを実現す 付着性が小さくない性質を有する第1のガスと、SiO 40 ることができる。また第1のガスは、C。F。及びC。F。 のうち少なくとも一方であることにより、C。F。は、そ の解離種であるC<sub>4</sub>F<sub>3</sub>がSi保護性・レジスト保護性・ Si,N.保護性・付着性のいずれもが大きく、またC, F,は、C,F,そのままでSi保護性・レジスト保護性 ·Si,N,保護性が大きく、また解離種であるCF,C F',C,Fが付着性が大きいので、Si保護性・レジス ト保護性·Si,N4保護性のいずれもが大きく、かつS i O,付着性が大きい性質を有するエッチングガスを実 現することができる。さらに第2のガスは、C,F。(m スは、C,F,,C,F,及びC,O,のうち少なくとも l つ 50 > n ≥ 2 ) 及びCF,のうち少なくとも一方であること

により、C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>,C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>,C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>,C<sub>4</sub>F<sub>3</sub>等のC<sub>4</sub>F<sub>6</sub>(m >n ≥2) やCF.はいずれもSiO.エッチング性が大 きいので、SiO,エッチング性の大きい性質を有する エッチングガスを実現することができる。また第1のガ スは、C。F。及びC, F,のうち少なくとも一方であり、 第2のガスがC,F。(m>n≥2)及びCF,のうち少 なくとも一方である。これにより、Si保護性・レジス ト保護性・Si,N、保護性については、C。F。はその解 雕種であるC。F、が大きくまたC、F、はそのままでも大 きい。そしてC<sub>1</sub>F<sub>1</sub>,C<sub>1</sub>F<sub>4</sub>,C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>,C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>等のC<sub>6</sub>F<sub>6</sub> (m>n≥2)やCF、はSi保護性・レジスト保護性 ・Si,N,保護性は中程度である。よってこれらを混合 しても、Si保護性・レジスト保護性・Si,N,保護性 は大きい。またSiO,付着性については、C,F,,C,F ,,C,F,,C,F,等のC,F,(m>n≥2)やCF,は、 小さいものも大きいものもあるが、C.F.はその解離種 であるC,F,が大きくまたC,F,も解離種であるCF, CF<sup>1</sup>,C<sub>2</sub>Fが大きいので、これらを混合しても、少な くともSiOz付着性は小さくはならない。さらに、S iO,エッチング性については、C。F。は解離種である C.F,は中程度でありまたC.F,も中程度であるが、C  $_{1}F_{1},C_{1}F_{1},C_{1}F_{1}$ 等の $C_{n}F_{n}$ ( $m>n \ge 2$ ) やCF,はいずれもSiO,エッチング性が大きい。よっ て、これらを混合しても、SiOュエッチング性は大き い。よって、Si保護性・レジスト保護性・Si¸N。保 護性・SiO,エッチング性が大きく、かつ、SiO,付 着性が小さくないエッチングガスを実現することができ る。さらに第1のガスは、CO及びC,O,の少なくとも 一方をさらに含むことにより、CO又はC,〇,の解離種 のC,OはSi保護性・レジスト保護性・Si,N,保護 性が大きいので第1のガスの他の成分の働きを補強す る。またこのときCO又はC,O,の解離種のC,OのS iO<sub>2</sub>付着性は中程度であるので第1のガスの他の成分 の働きを阻害しない。また第1のガスは、C,O,であ り、第2のガスがC,F。(m>n≥2)及びCF<sub>4</sub>のう ち少なくとも一方である。これにより、Si保護性・レ ジスト保護性・Si,N,保護性については、C,O,はそ の解離種であるC,Oが大きい。そしてC,F,,C,F,, C,F,,C,F,等のC,F,(m>n≥2)やCF,はSi 保護性・レジスト保護性・Si,N。保護性は中程度であ る。よってこれらを混合しても、Si保護性・レジスト 保護性・Si、N・保護性は大きい。またSiO、付着性 については、C,F,,C,F,,C,F,,C,F,等のC,F。 (m>n≥2) やCF.は、小さいものも大きいものも あるが、C,O,はその解離種であるC,Oが比較的大き いので、これらを混合しても、少なくともSi〇、付着 性は小さくはならない。さらに、Si〇ュエッチング性 については、C,O,の解離種であるC,Oは小さいが、 C, F, C, F, C, F, C, F,等の $C, F, (m>n \ge 1)$ 2) やCF。はいずれもSiO、エッチング性が大きい。

10 よって、これらを混合しても、SiO,エッチング性は 大きい。よって、Si保護性・レジスト保護性・Si、 N.保護性・SiO.エッチング性が大きく、かつSiO ,付着性が小さくないエッチングガスを実現することが できる。さらに第1のガスはСОであり、第2のガスは C, F, である。これにより、Si保護性・レジスト保護 性・Si,N、保護性については、COはともに大きい。 そしてC,F,はSi保護性・レジスト保護性・Si,N, 保護性は中程度である。よってこれらを混合しても、S i 保護性・レジスト保護性・Si,N,保護性は大きい。 またSiO,付着性については、C,F,が小さくCOは 中程度であるが、C,F,が解離して生じるC,F,が大き いので、これらを混合しても、少なくともSiO,付着 性は小さくはならない。さらに、Si〇ュエッチング性 については、COは非常に小さいが、C,F,及びその解 離種であるC,F,が大きいので、これらを混合してもS iO,エッチング性は大きい。よって、Si保護性・レ ジスト保護性・Si¸N。保護性・SiO。エッチング性 が大きく、SiOュ付着性が小さくないエッチングガス を実現することができる。また第1のガスであるC,F, を選択的に励起し解離させて第1の解離種を生成させる 第3のガスをさらに含むことにより、第3のガスを適宜 選択することでこの第3のガスに対応するC,F,の解離 種の生成を選択的に促進することができる。よって、所 望の付着性・保護性・エッチング性を備えたC、F、の解 離種を得るようにC、F、の解離経路を制御することがで きる。さらに第3のガスは、分子軌道計算による第1の 解離種のしきいエネルギーとほぼ等しい準安定準位エネ ルギーを備えた不活性ガスである。ことで準安定状態の 不活性ガスは励起エネルギーのほぼ等しい準位を持つ分 子と相互作用してその分子を選択的に励起し解離させる 性質を有するので、結果としてC,F,を選択的に励起し 解離させる手段を実現することができる。また第3のガ スは、エッチングガス全体に対する体積比が50%以上 であることにより、選択的励起促進作用を確実に行うこ とができる。さらに第3のガスは、He,Ne,Ar,X eのうち少なくとも1つであることにより、それぞれは 19.82 eV, 16.62 eV, 11.72 eV, 8.3 2eVの準安定準位エネルギーを備える。よって、He は励起エネルギーが19.8eVであるC,F,→CF+ CF'の解離をさせることができ、Neは励起エネルギ ーが16.2eVであるC,F,→CF+CF'の解離をさ せることができ、Arは励起エネルギーが12.2eV であるC, F,→2CFの解離をさせることができ、Xe は励起エネルギーが8.0 e V であるC, F, →C, F+F の解離と7.6 e V であるC, F, →2 C F の解離をさせ るととができる。また第1の解離種は、C,F,CF及び CF'のうち少なくとも1つであることにより、これら はすべてSi保護性・レジスト保護性・Si,N4保護 50 性・SiO,付着性が大きいので、Si保護性・レジス

ト保護性·Si,N,保護性·SiO,のいずれもが大き い性質の第1のガスを実現することができる。 さらに第 3のガスはHeであり、第1の解離種はCF及びCF・ であることにより、エッチングガスにHeを加えてC、  $F_1 \rightarrow CF + CF'$ の解離を起こさせる手段を実現するこ とができる。また第3のガスはNeであり、第1の解離 種はCF及びCF・であることにより、エッチングガス にNeを加えてC,F,→CF+CF\*の解離を起こさせ る手段を実現することができる。さらに第3のガスはA rであり、第1の解離種はCFであることにより、エッ 10 チングガスにArを加えてC,F,→2CFの解離を起こ させる手段を実現することができる。また第3のガスは Xeであり、第1の解離種はC.F及びCFであること により、エッチングガスにXeを加えて $C, F, \rightarrow C, F$ +F及びC<sub>2</sub>F<sub>2</sub>→2CFの解離を起こさせる手段を実現 することができる。さらに第1のガスはCO及びC,O, のうち少なくとも一方をさらに含むことにより、CO又 はC,O,はSi保護性・レジスト保護性・Si,N,保護 性が大きいので第1のガスの他の成分の働きを補強す る。またこのときCO又はC,O,のSiO,付着性は中 程度であるので第1のガスの他の成分の働きを阻害しな いり

【0037】また第3のガスのエッチングガス全体に対 する体積比を増加させることにより、中性解離種の密度 を相対的に低下させ、イオン性解離種密度すなわちイオ ン密度を増加させることができる。したがって付着フル オロ膜に衝突するイオン数が増えるので、SiO,エッ チレートを増加させることができる。

【0038】さらに第1のガスのエッチングガス全体に 対する体積比を増加させ、SiO、酸化膜表面の活性サ イトを増加させることにより、活性サイトにはCF、C Oが付着しやすいので、結果としてSiO,酸化膜への 中性解離種の付着レートが増加する。

#### [0039]

【実施例】本発明の実施例を図1~図10により説明す る。本発明の第1の実施例を図1及び図2により説明す る。本実施例によるエッチング方法を実施するエッチン グ装置を図2に示す。図2において、エッチング装置1 00は、上部にSiO,酸化膜(図示せず)が形成され たSi基板9が内部に配置される反応室3bと、ガス導 40 入系5を介しエッチングガス21が導かれるプラズマ生 成室3aと、を備えたエッチング容器3を有する。 【0040】また、図示しないSiO,酸化膜には所定

のレジストによるパターンが形成されており、このレジ ストパターンは、SiO.酸化膜のみを所定形状にエッ チングできるようなマスクとしての役割を果たす。さら に、エッチングガス21には、 $C_*F_*$ ( $m>n \ge 2$ 又は n=4, m=1) で表されるガスと、 $C_{\bullet}F_{\bullet}$  (パーフル オロベンゼン) ガスとが含まれている。またエッチング

を通して2.45GHzのマイクロ波が導入され、またプ ラズマ生成室3aの外側に設置した磁石2により1KGau ss程度の磁場が加えられる。これにより、プラズマ生成 室3aに導かれたエッチングガス21には変動する電磁 界が加えられることとなり、エッチングガス21は磁束 密度が875 Gaussに等しいECR位置6において電子 サイクロトロン共鳴によりプラズマ化されて解離し、イ オン性解離種及び電子からなるプラズマ4と中性解離種 とが生成する。

【0041】この生成された中性解離種・イオン性解離 種は図示下方向に輸送されて反応室3 b内に流入し、さ らに反応室3b内をSi基板9方向に輸送される。そし て中性解離種がフルオロ膜としてSi基板9のSiO、 酸化膜上に付着するとともに、その付着した中性解離種 面が所定の形状にエッチングされる。そしてこのとき、 Si基板9を支持するウェハ支持台10は高周波電源1 1に接続されており、Si基板9には高周波が印加され て自己バイアスが生成され、これによってイオン性解離 種のイオンエネルギーを制御することができる。

【0042】以上のように、本実施例は、エッチングガ ス21をプラズマ化して行うプラズマエッチング方法に 係わるものであるが、その要部は、エッチングガス21 の構成成分にある。すなわち、本実施例は、エッチング ガス21の成分を適宜選定することにより、エッチング における選択比の向上を達成するものである。以下、と のエッチングガス21の成分の選定について図1により 説明する。

【0043】前述したように、Si基板9上のSiO, 酸化膜のエッチングは、SiO、酸化膜の上にレジスト によるパターンを形成し、これをマスクとしてSiO, 酸化膜のみを所定形状にエッチングする。したがって、 選択比の向上のためには、SiOュエッチレートと、S iエッチレート・レジストエッチレートとの比を大きく しなければならない。また近年、エッチングにより極細 の溝を得ようとする場所の両側におけるSiとSi〇、 酸化膜との中間に予めpolyS i の電極を埋め込み、この 後でエッチングを行うことにより高いアスペクト比を得 る手法が行われており、この場合、そのpolySi電極の 外側をSi,N.で覆う構造となるので、選択比の向上を 考える場合には、このSi,N.エッチレートも考慮に入 れる必要がある。よって、向上すべき選択比= (SiO ュエッチレート) / ((S i エッチレート)or(レジストエ ッチレート)or(Si, N,エッチレート)) となって、選 択比を大きくするには、SiO,エッチレートを相対的 に大きくし、またSiエッチレート・レジストエッチレ ート・Si,N,エッチレートを相対的に小さくすればよ いことになる。そして、エッチングガス21のSiOz エッチレートを大きくするためには、エッチングガス2 容器3のブラズマ生成室3aには、マイクロ波導波管1 50 1のSiOュ付着性が大きく(すなわち付着レートが大

13

きく)かつSi〇、エッチング性が大きければよい(又 は、どちらか一方が中程度でも良い)。またエッチング ガス21のSiエッチレート・レジストエッチレート・ Si,N,エッチレートを小さくするためには、Si保護 性・レジスト保護性・Si,N.保護性がそれぞれ大きけ ればよい。

【0044】一般に、エッチングガスに含まれる母ガス 分子又はその母ガス分子が解離して発生する解離種(中 性解離種・イオン性解離種)は、その種類によってSi O<sub>2</sub>付着性・SiO<sub>2</sub>エッチング性・Si保護性・レジス ト保護性・Si,N、保護性の大小が異なる。 本願発明者 等は、従来エッチングガスとして一般的に用いられてい  $3C_nF_n(m>n \ge 2又はm=4,n=1) のC_nF_n系$ ガスに加え、CF・CュFュ等のガス(以下適宜、これら すべてをまとめてCF系ガスという) と、さらにC・F の他にHを含むCHF・CHF,等のガス(以下適宜C HF系ガスという)と、さらにH・F・O、・CO・C、 Oとについて、上記のSiO,付着性・SiO,エッチン グ性·Si保護性·レジスト保護性·Si,N、保護性の 大小について検討を行い、図1に示す結果を得た。以 下、これら母ガス分子及び解離種におけるSi〇,付着 性・Si〇ュエッチング性・Si保護性・レジスト保護 性·Si,N.保護性につき順次説明する。

#### 【0045】(1)SiO,付着性

Si〇ょ付着性は、母ガス分子・解離種の電子状態から おおよその性質を判断できる。スピンを持つ(環状結合 や多重結合、スピン0の非結合電子対を持つ) 分子であ るC,F,,C,F,,CF,C,F,,C,F等は、表面の不対 電子の存在しないサイトであればスピンを保存する付着 反応を起こすことができSiO,付着性が大きい。この CF<sub>2</sub>,C<sub>2</sub>F,CFの電子状態については、Phys.Rev.B45 (1992)P11299~、若しくはPhys.Rev.A43(1991)P5810 ~、若しくはInt.J.Supercomp.Appl.2,(1988)P58~に示 された分子軌道計算から知ることができ、またCF,と CF,の付着膜上の付着率についてはJpn.J.App1.Phys.V o1.32(1993)pp.L690-L693. に記載されているように実測 値が存在する。

【0046】また、非結合電子対を持つスピン0の分子 CF1,CO等は、金属表面や不対電子の存在する付着膜 表面上のサイトであれば、スピンを保存する付着反応を 40 起こせるので付着しやすいが、表面付着膜上の不対電子 の寿命は衝突時間より短いので、付着膜上は付着しにく い。スピンを持つ(多重結合や環状結合、スピン0の非 結合電子対を持たない)原子分子F,CF,,O,,CH F<sub>1</sub>, CH<sub>2</sub>F, CHF等は、金属表面、多重結合や進安定 な結合のある表面、スピン0の不対電子対のある表面で は、比較的付着しやすい。よってこれらは、総合的にみ てSiOz付着性の大きさとしては中程度である。さら に、多重結合や環状結合を持つスピンOの分子C,F.

であることから、活性サイト以外では付着しにくいの で、SiO,付着性は小さい。また、閉殻で安定な分子 CF.,CHF,,CH,F,,C,F,等は、活性表面以外で は付着しにくいので、SiOz付着性は非常に小さい。 【0047】(2) SiOzエッチング性 SiO<sub>2</sub>エッチングのためには、Siをフッ化させ、C を酸化させるCF系ガスが優れている傾向があり、特 に、C,F。(m>n≥2又はn=1,m=4)で表され るC,F,Xガス、すなわち、C,F,C,F,C,F,C, F.,CF.等はSiO,エッチング性が大きい。またその 他のCF系ガスのうちのCF, CF, CHF系ガスの 1つであるCHF,等もSiO,エッチング性が大きい。 一方、その他のCF系ガスのうち、F原子のC原子に対 する比(以下適宜FC比という)が比較的小さいC 。F,,C,F,CF,C,F,、CHF系ガスであるCHF. CH, F, CHF, 単原子分子であるF等はSiO, エ ッチング性の大きさとしては中程度である。例えばC、 F,は、SiO,と反応して、気化する分子SiF,と2 COを生成できるので、C,F,を混合してもSiO,の エッチング性は阻害されない。また、CO.O.H.C. O,CH,F等はSiO,エッチング性が小さい。 【0048】(3)Si保護性(4)レジスト保護性 Siの保護及びレジストの保護のためには、ファ化反応 を進める過剰なFの存在や、Cの酸化によりFを過剰に させるOの存在が好ましくない傾向にあるが、Fを吸収 するHの存在や、Fが少ない付着膜が表面に形成される ことは好ましい傾向にある。上記種々の要因を勘案する と、CF系ガスのうちFC比が比較的小さいC,F,,C F,C,F,,C,F、及びCHF系ガスのうちのCHF, CH, F, CHF, CH, F等は、Si保護性及びレジス ト保護性が大きい。またCO,C、Oは付着膜中に存在す ることによりFを希釈するのでSi保護性及びレジスト 保護性が大きい。また、C。F。系ガスであるC₄F。,C₂ F,,C,F,,C,F,、その他のCF系ガスであるCF,等 は、Si保護性及びレジスト保護性の大きさとしては中 程度である。またCHF系ガスであるCHF」は、レジ スト保護性は中程度であるがSi保護性はやや小さい。 さらに、C<sub>n</sub>F<sub>n</sub>系ガスであるCF<sub>n</sub>、その他のCF系ガ スであるCF」、及びO」、F等は、Si保護性・レジス

## 【0049】(5) Si, N, 保護性

ト保護性が小さい。

Si,N,保護のためには、フッ化反応を進める過剰なF の存在や、アンモニア化反応を進めるHの存在が好まし くない傾向がある。上記を勘案すると、CF系ガスのう ちFC比が比較的小さいC,F,,CF,C,F,,C,F等は Si,N,保護性が大きい。また、CO,C,Oは付着膜中 に存在することによりFを希釈するのでSi,N、保護性 が大きい。また、C,F,系ガスであるC,F,C,F,C ,F,,C,F,、その他のCF系ガスであるCF,等は、S  $C_1F_1$ 等は、活性化エネルギーを乗り越える反応が必要 50  $i_1N_1$ 保護性の大きさとしては中程度である。さらに、

CHF系ガスであるCH, F, CH, F, CHF, CH F,,CHF、C,F。系ガスであるCF、その他のCF 系ガスであるCF,、及びH,F,〇。等は、Si,N。保護 性が小さい。

15

【0050】上記の結果から、エッチングガス21のS iO<sub>2</sub>エッチレートを大きくするものは、(1)SiO<sub>2</sub> 付着性、及び(2) SiO, エッチング性の両方が大き い(又は一方が中程度でもよい)ものであるから、図1 の上2段の両方において真ん中から右側にあるものであ る。またエッチングガス21のSiエッチレート・レジ 10 ストエッチレート·Si, N。エッチレートを小さくする ものは、(3) Si保護性(4) レジスト保護性(5) Si,N,保護性のそれぞれが大きいものであるから、図 1の下3段の全てにおいて右側にあるものである。 【0051】以上において、本実施例のエッチングガス 21は、C,F。(パーフルオロベンゼン)ガスとC,F。 (m>n ≥ 2又はn = 4,m = 1) で表されるガスとを 含んでいる。Si保護性・レジスト保護性・Si,N。保 護性については、(3)(4)(5)で検討したよう に、C,F,はその解離種であるC,F,が大きい。そして 20 C,F。(m>n≥2又はn=4,m=1)はSi保護性 ・レジスト保護性・Si,N、保護性は中程度であってC ,F,の特性を阻害しない。よってこれらの混合気体であ るエッチングガス21はSi保護性・レジスト保護性・ Si,N,保護性が大きくなる。またSiO,付着性につ いては、 $C_nF_n(m>n \ge 2 又 t n = 4, m = 1) t$ 小さいものも大きいものもあるが、C.F.の解離種であ るC。F。が大きいので、これらの混合気体であるエッチ ングガス21は、少なくともSiOz付着性は小さくは ならない(中程度以上である)。さらに、Si〇,エッ チング性については、C.F.の解離種であるC.F,が中 程度であるが、C,F。(m>n≥2又はn=4,m= 1)はいずれも大きい。よって、これらの混合気体であ るエッチングガス21もSiOzエッチング性は大き 61

【0052】したがって、本実施例のエッチングガス2 1は、SiOzエッチング性・Si保護性・レジスト保 護性・Si₃N。保護性のすべてが大きく、SiO。付着 性が小さくない性質を有することがわかる。

【0053】以上説明したように、本実施例によれば、 エッチングガス21が、SiOzエッチング性・Si保 護性・レジスト保護性・Si,N.保護性のすべてが大き く、SiOz付着性が小さくない性質を有するので、選 択比((SiO,エッチレート)/(Siエッチレート)or (レジストエッチレート)or(Si, N,エッチレート)) を 向上することができる。したがって例えば、64MDR AM (0.3 μm) 以降のプロセスで必要となる高アスペ クト比形状のエッチングが可能となる。またこのときS iO,エッチレート自体も大きくなるので、SiO,エッ チレートを大きく低下させる公知技術と異なり、SiO 50 べてが大きくなる。またSiOュ付着性については、

,エッチレートを低下させることなく選択比を向上する ことができる。

【0054】なお、上記実施例においては、エッチング ガス21はC,F。(パーフルオロベンゼン)を含んでい たが、これに代わってC<sub>1</sub>F<sub>1</sub>でもよい。この場合にもC F。と同様、上記(3)(4)(5)で考察したよう に、Si保護性・レジスト保護性・Si,N、保護性のす べてが大きくなる。またSiOュ付着性については、

(1) で考察したようにC, F, そのものはSiO, 付着 性は小さい。しかし、C,F,が解離すると解離種として C, F, CFが生じ、これらのSiO,付着性は非常に大 きい。よって、この場合についても同様の効果を得るこ とができる。

【0055】また、上記実施例のエッチングガス21は C。F。(パーフルオロベンゼン) を含んでいたが、さら にCO又はC,O,を含んでもよい。この場合CO、また はC,O,がC,O,→CO+C,Oと解離して生じるC,O は、上記(3)(4)(5)で考察したように、C,F, と同様Si保護性・レジスト保護性・Si¸N。保護性の すべてが大きいので、C。F。によるこれらの働きを補強 する役割を果たす。また上記(1)で考察したように、 SiO,付着性についてはC.F,のように大きくない が、小さくはなく中程度であるのでC.F.によるこの働 きを阻害しない。よって、この場合についても同様の効 果を得ることができる。エッチングガス21がC,F,で なくC、F、を含んでいた場合も同様である。さらに、上 記実施例のエッチングガス21の変形例として、COと C, F, とを含む構成でも良い。との場合、Si保護性・ レジスト保護性·Si,N、保護性については、上記 (3) (4) (5) で考察したようにCOは大きい。そ してC、F、はSi保護性・レジスト保護性・Si,N、保 **護性は中程度である。よってこれらを混合したエッチン** グガス21も、Si保護性・レジスト保護性・Si,N. 保護性は大きい。またSiOz付着性については、上記 (1)で考察したようにC, F, が小さくCOは中程度で あるが、C,F,が解離して生じるC,F,が大きいので、 これらを混合したエッチングガス21は、少なくともS iO,付着性は小さくはならない。さらに、SiO,エッ チング性については、上記(2)で考察したようにCO は非常に小さいが、C、F、及びその解離種であるC、F, が大きいので、これらを混合したエッチングガス21も SiOぇエッチング性は大きい。よって、この場合につ いても同様の効果を得ることができる。

【0056】また、上記実施例のエッチングガス21の さらなる変形例として、エッチングガス21に含まれて いたC.F.(パーフルオロベンゼン)の代わりにC,O, を用いる構成でもよい。との場合にはC,O,の解離種で あるC,Oが、上記(3)(4)(5)で考察したよう に、Si保護性・レジスト保護性・Si,N.保護性のす

(1)で考察したように、C,O,の解離種のC,OのSiO,付着性はC,F,ほどではないが比較的大きい。よって、この場合についても同様の効果を得ることができる。

【0057】さらに、上記実施例においては、ECR位 置で電子サイクロトロン共鳴によってプラズマ化を行う エッチング装置100を用いたが、これに限られるもの ではなく、他の方式のエッチング装置を用いても良い。 この他の方式のエッチング装置を用いる変形例を以下、 図3~図5により説明する。第1の実施例と同等の部材 10 には同一の番号を付す。第1の変形例によるエッチング 装置200を図3に示す。図3において、エッチング装 置200はRIE (Reactive Ion Etchinng)装置と呼ば れるものであり、ガス導入系5を介してエッチングガス 21が導かれる真空容器13を有する。真空容器13の 内部には平行に並べられた上部電極12U,下部電極1 2 Lが設けられており、下部電極12 Lの上には、上部 にSiO,酸化膜(図示せず)が形成されたSi基板9 が載置されている。上部電極12U・下部電極12L間 には高周波電源23によって高周波電圧が印加され、と 20 れによって真空容器13に導かれたエッチングガス21 は変動する電磁界が加えられることとなり、エッチング ガス21はプラズマ化されて解離・電離し、イオン性解 離種及び電子からなるプラズマと中性解離種とが生成す る。そして第1の実施例同様、Si基板9のSiO.酸 化膜上に付着した中性解離種にイオン性解離種が衝突し Sі〇、膜表面が所定の形状にエッチングされる。

【0058】本変形例によるエッチング装置200を用いた場合も、第1の実施例と同様の効果を得る。なお、図4に示すように、エッチング装置200の真空容器13の外側に磁石(磁場コイル)14を設けた構成であるエッチング装置210を用いてもよく、との場合も同様の効果を得る。

【0059】第2の変形例によるエッチング装置300

を図5に示す。図5において、エッチング装置300は、上部にSiO,酸化膜(図示せず)が形成されたSi基板9が内部に配置される真空容器17bと、ガス導入系5を介しエッチングガス21が導かれる石英製の円筒17aと、を備えたエッチング容器17を有する。【0060】エッチング容器17の円筒17aにはアン 40デナ16が設けられており、アンテナ16には高周波電源24によって高周波が印加されて円筒17a内に電磁波が導入される。また円筒17a及び真空容器17bの外側には2重のコイル18が設置されており、これらのコイル18が軸方向の磁界を発生させる。円筒17aから真空容器17bに導かれたエッチングガス21は、この電磁波と軸方向磁界とによって変動する電磁界が加えられることとなり、ブラズマ化されて解離・電離し、イオン性解離種及び電子からなるプラズマ25と中性解離

のSiO,酸化膜上に付着した中性解離種にイオン性解離種が衝突しSiO,膜表面が所定の形状にエッチングされる。またこのとき、第1の実施例同様、Si基板9を支持するウェハ支持台10は高周波電源11に接続されており、Si基板9には高周波が印加されて自己バイアスが生成され、これによってイオン性解離種のイオンエネルギーを制御することができる。

18

【0061】本変形例によるエッチング装置300を用いた場合も、第1の実施例と同様の効果を得る。なお、エッチングガス21に解離させなくてよい成分(例えばCO等)を含む場合には、この成分のみを別途真空容器17bに設けたガス導入系26を介して真空容器17bに導入し、真空容器17b内でエッチングガス21の残りの成分と混合しても良い。

【0062】本発明の第2の実施例を図6~図10によ り説明する。第1の実施例と同等の部材については同一 の符号を付す。本実施例は、第1の実施例と同様にエッ チングガスの成分に係わるものであるが、エッチングガ スに不活性ガスを加えてエッチングガスの解離を制御 し、所望の特性の解離種を生成させることによって選択 比の向上を達成するものである。本実施例によるエッチ ング方法を実施するエッチング装置を図6に示す。図6 において、エッチング装置400は、上部にSiO、酸 化膜(図示せず)が形成されたSi基板9が内部に配置 されるとともにガス導入系29を介しエッチングガス2 1 Bが導かれる反応室3 b と、ガス導入系5を介しエッ チングガス21Aが導かれるブラズマ生成室3aと、を 備えたエッチング容器3を有する。エッチングガス21 Aは不活性ガスであるHeガスであり、またエッチング ガス21Bには $C_nF_n(m>n \ge 2$ 又はn=4,m=1) で表されるガスとC、F、ガスとが含まれている。 またHeガス21Aはエッチングガス21全体(すなわ ちHeガス21Aとエッチングガス21Bとの和) に対 する体積比が50%以上であるように供給されている。 【0063】第1の実施例のエッチング装置100と同 様、エッチング容器3のプラズマ生成室3aには、マイ クロ波導波管 1 を通してマイクロ波が導入され、またプ ラズマ生成室3 aの外側に設置した磁石2により磁場が 加えられる。これにより、プラズマ生成室3 a に導かれ たHeガス21Aには変動する電磁界が加えられること となってHeガス21Aはプラズマ化されて解離し、イ オン性解離種、準安定原子及び電子からなるプラズマ4 が生成する。

外側には2重のコイル18が設置されており、これらのコイル18が軸方向の磁界を発生させる。円筒17aから真空容器17bに導かれたエッチングガス21は、この電磁波と軸方向磁界とによって変動する電磁界が加えられることとなり、ブラズマ化されて解離・電離し、イオン性解離種及び電子からなるプラズマ25と中性解離を変を受けず等方的に種とが生成する。そして第1の実施例同様、Si基板9 50 れる。そして準安定原子は電界の影響を受けず等方的に

反応室3 b内に拡散し、ガス導入系2 9を介し導入されたエッチングガス2 1 Bと準安定原子とが反応室3 b内で相互作用して(後述)特定の解離経路による特定の解離種(例えばCFとCF\*)を生成させる。

【0065】そして、この特定の解離経路によって生じた中性解離種(例えばCF)がフルオロ膜としてSi基板9のSiO、酸化膜上に付着するとともに、ヘリウムガス21Aからのイオン性解離種又は特定の解離経路によって生じたイオン性解離種(例えばCF\*)がその付着した中性解離種に衝突し、これによってSiO、膜表面が所定の形状にエッチングされる。そしてこのとき、第1の実施例と同様、Si基板9を支持するウェハ支持台10は高周波電源11に接続されており、イオン性解離種のイオンエネルギーを制御できる。

【0066】以上のように、本実施例も第1の実施例と同様、エッチングガス21をプラズマ化して行うプラズマエッチング方法に係わるものであるが、その要部は、Heガス21Aを加えることにある。すなわち、本実施例は、C。F。(m>n≥2又はn=4,m=1)ガスとC。F。ガスとが含まれるエッチングガス21BにHeガ 20ス21Aを加えてこれらを相互作用させることにより、エッチングガス21Bの解離経路を制御して所望の解離種を発生させることにより、エッチングにおける選択比の向上を達成するものである。以下、このHeガス21Aとエッチングガス12Bとの相互作用について図7~図9により説明する。

【0067】上述した第1の実施例は、母ガス自体又は母ガスから発生する解離種の性質(SiO.付着性・SiO.エッチング性・Si保護性・レジスト保護性・Si,N.保護性)に鑑み、選択比の向上に適した性質を有30する母ガスを選択するものであった。本実施例においては、その母ガスとしてC.F.を選択した場合、さらに選択比を確実に向上させるべくそのC.F.の解離経路を制御し解離種を選択的に発生させるものである。

【0068】C,F,の解離には以下の3つの解離パターンがある。

 $C, F, \rightarrow C, F + F$ 

 $C_1F_2\rightarrow 2CF$ 

 $C,F,\rightarrow CF+CF$ 

このように、 $C_1F_1$ は解離経路によって $C_2F_1$ ,  $CF_1$ ,  $CF_2$ ,  $F_3$ ,  $F_4$ ,  $F_5$ ,  $F_5$ ,  $F_6$ ,  $F_7$ ,

【0069】すなわち、第1の実施例の(1)で考察したように(以下図1参照)、SiO,付着性については CFが最も大きく、次いでC,Fが大きい。Fは中程度である。なおCF'はイオン性解離種であるので付着を 行わない。また(2)で考察したように、SiO,エッチング性についてはCF,C,F,Fいずれも中程度であ

るが、その大きさはCFがいちばん大きく、次いでC, Fが大きく、Fはやや劣る。また第1の実施例においては特に説明しなかったが、CFの特性はCFとほぼ同様であるので、図1中にかっと書きで追加して示す(以下同じ)。さらに(3)(4)(5)で考察したように、Si 保護性・Vジスト保護性・Si,N, 保護性についてはC,Fが最も大きく、次いでCF(及びCF)が大きい。またFは非常に小さい。

【0070】上記のような解離経路が存在するC、F、であるが、このいずれの解離が生じるかを判定するためには、分子軌道計算に基づいて原子間の結合次数を評価することにより、負の結合次数から分子軌道の反結合性と解離経路及び解離種とを特定できることが知られている。Phys.Rev.B45(1992)P11299~;Phys.Rev.A43(1991)P5810~;Int.J.Supercomp.Appl.2、(1988)P58~に示された分子軌道計算により評価したC、F、(FC≡CF)の解離特性を図7に示す。なおこのときしきいエネルギーとは分子軌道計算による励起軌道とのエネルギー差を示している。図7によれば、しきいエネルギーの値によって解離種が異なってくることがわかる。

【0071】 ここにおいて、一般に、準安定状態の不活性ガスが、励起エネルギーの近い準位を持つ分子と相互作用してその分子を励起できることが知られている。

「電離気体の原子・分子過程」(東京電気大学出版局)p. 142に示された不活性ガスの準安定準位エネルギーを図8に示す。

【0072】したがって、図8に示された不活性ガスの 準安定準位エネルギーの値と図7に示されたC,F,の解 離種のしきいエネルギーの値とがほぼ等しければ、その 準安定状態の不活性ガスとC,F,との相互作用により該 当する解離種を生成させることができる。この場合、以下のような解離の例が考えられる。

【0073】He(準安定準位エネルギーの1つが1 9.82eV)を用いることにより、

C, F,→CF+CF\* (しきいエネルギー19.8 e V)

Ne(準安定準位エネルギーの1つが16.62eV)を用いることにより、

C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>→CF+CF<sup>2</sup> (しきいエネルギー16.2 e 40 V)

Ar (準安定準位エネルギーの1つが11.72eV) を用いることにより、

C.F.→2CF (しきいエネルギー12.2eV) Xe(準安定準位エネルギーの1つが8.32eV)を 用いることにより、

C, F,→C, F+F (しきいエネルギー8.0 e V) 若しくは、

 $C,F,\rightarrow 2CF$  (しきいエネルギー7.6eV) 以上の不活性ガスとこれに対応するC,F,の解離種との 50 組み合わせを図9 にまとめて示す。

20

【0074】ところで、図7に示す解離種のしきいエネルギーの算出においては、前述したように分子軌道計算によって算出を行ったが、この分子軌道計算自体の精度がどの程度であるかが問題となる。そこでこの精度を検証するために、He及びArがSiH。を選択的に解離する場合のしきいエネルギーを上記図7と同様の計算によって求めた。

【0075】すなわち、Heを用いてSiH、 $\rightarrow SiH$ 、 $^+Si^*$  の解離をさせる場合には、分子軌道計算によるしきいエネルギーは21.2eVとなり、また、Are を用いてSiH、 $\rightarrow SiH$ 、 $^+SiH^*+Si^*$  の解離をさせる場合には、分子軌道計算によるしきいエネルギーは12.2eVとなる。

【0076】そしてこれらの計算値と、既に実測されているこのHe及びArの準安定準位エネルギー(Chem. Phys. Lett. 158(1989) P470~によれば、それぞれ2 1.2e V 及び 11.7e V )とを比較した。これを図 1 0 にまとめて示す。

【0077】He及びArとも、実測値と計算値との差は1eV以内であり、分子軌道計算によっても、解離種 20のエネルギーをある程度の精度で予測できることが判った。これにより、先に示した図7、図8、図9において行った不活性ガスとC,F,の解離種との対応関係の妥当性が証明された。

【0078】以上説明したように、本実施例によれば、プラズマ生成室3a内でプラズマ化されて準安定状態に励起されたHeガス21Aが、Heの準安定準位エネルギーのうちの1つの19.82e V近傍において、エッチングガス21Bに含まれている $C_xF_x$   $\rightarrow$   $C_F+CF$  (しきいエネルギー19.8e V)

の励起・解離を選択的に行わせることができる。そして このように解離経路及び解離種を制御するので、この解 離種の有する所望の性質(SiO<sub>2</sub>付着性・SiO<sub>2</sub>エッ チング性・Si保護性・レジスト保護性・Si,N・保護 性)を得て、選択比を向上させることができる。またH eガス21Aはエッチングガス全体に対する体積比が5 0%以上であるので、この選択的解離促進作用を確実に 行うことができる。

【0079】なお、上記実施例においては、エッチング 40 ガス21 AはHeであったが、これに限られず、前述したような他の不活性ガスすなわち、Ne、Ar、Xeを用いてもよい。この場合、Ne(準安定準位エネルギーの 1つが16.62 eV)を用いることにより、

 $C_*F_* \rightarrow CF + CF^*$  (しきいエネルギー16.2 eV) の解離を生じさせ、 $A_F$  (準安定準位エネルギーの1つが11.72 eV) を用いることにより、 $C_*F_* \rightarrow 2C$  F (しきいエネルギー12.2 eV) の解離を生じさせ、 $X_e$  (準安定準位エネルギー01つが8.32 eV) を用いることにより、 $C_*F_* \rightarrow C_*F + F$  (しきい

エネルギー8.0 eV)若しくは、 $C_*F_*$ →2CF(しきいエネルギー7.6 eV)の解離を生じさせることができるので、上記と同様、これらの解離種の有する所望の性質( $SiO_*$ 付着性・ $SiO_*$ エッチング性・Si 保護性・レジスト保護性・ $Si_*N_*$ 保護性)を得ることができる。

22

【0080】また、上記実施例においては、エッチングガス21BはC,F,ガスとC,F。(m>n≥2又はn=4,m=1)ガスとを含んでいたが、第1の実施例と同様、さらにCO又はC,O,を含んでもよい。この場合CO、又はC,O,がC,O,→CO+C,Oと解離して生じるC,Oは、第1の実施例の上記(3)(4)(5)で考察したように、C,F,(又はその解離種)と同様Si保護性・レジスト保護性・Si,N,保護性のすべてが大きいので、C,F,のこれらの働きを補強する役割を果たす。また第1の実施例の(1)で考察したように、SiO,付着性についてはC,F,の解離種であるC,F又はCFのように大きくないが、小さくはなく中程度であるのでC,F,の働きを阻害しない。よって、この場合についても同様の効果を得ることができる。

【0081】さらに、上記実施例においては、不活性ガスでC,F,の解離経路を制御することにより解離種を選択し選択比を向上させたが、かかる不活性ガスを加えた場合において、さらに細かく、SiO,エッチレートや付着レートの制御を行ってさらなる選択比の向上を図ることもできる。この変形例を以下に説明する。

【0082】のSiO,エッチレートの制御前述したように、He等の不活性ガスが励起されて準安定状態になる場合、自らが解離してイオン性解離種・準安定原子・電子が生じる。すなわち解離種としてはイオン性解離種のみが生じ、中性解離種は生じない。よってHeガス21A等不活性ガスのエッチングガス21全体に対する体積比(混合比)を増加させることにより、反応室3b内の中性解離種の密度を相対的に低下させ、イオン性解離種密度すなわちイオン密度を増加させることができる。したがって付着フルオロ膜に衝突するイオン数が増えるので、SiO,エッチレートを増加させることができる。また例えば、CO,Ne,Heの混合はイオン密度を減少させ、Kr,Xeの混合はイオン密度を増加させる。またエッチレートの調節では、この他にガス流量やマイクロ波パワー、圧力を変化させても良い。

エッチングガス21Bに含まれるC.F.(FC≡CF)は、そのエッチングガス21全体に対する体積比(混合比)を増すことによってSiO.酸化膜表面の活性サイトを増加させるはたらきを有する。そしてこの活性サイトにはCF.,COが付着しやすいことから、結果としてSiO.酸化膜への中性解離種の付着レートが増加することになる。このため、ガス流量やマイクロ波パワー、

【0083】②付着レートの制御

50 圧力を変化させずに、イオン密度をほとんど変化させず

に付着レートを変化させることができる。またこのとき、C,F,n的発生しSiO,酸化膜に付着する中性解離種(CF,C,F等)は反応性が高いので、気相中の衝突で反応を起こしその特性を失う可能性がある。そこで、この中性解離種を効果的に使用するべく、反応室3b内におけるエッチングガス21Bの分圧を調節することにより、これら中性解離種と $C,F,(m>n \ge 2$  又はn=4,m=1)ガス等との衝突頻度を変化させ、SiO,酸化膜表面への付着レートを制御することができる。なおエッチングガス21Bの分圧を変化させる範囲は、 $C,F,(m>n \ge 2$  又はn=4,m=1)ガス等との衝突の平均自由行程が反応室3bの大きさの1/10以上になるようにすることが好ましい。

【0084】以上②②に基づき、エッチングガス21全体に対する不活性ガスの混合比又はFC≡CFの混合比、並びにエッチングガス21Bの分圧を調節することにより、付着レート又はSiO,エッチングレートを独立に制御できる。これにより、上記第2の実施例による方法でC,F,の解離経路を選択的に制御し、さらに、不活性ガス又はFC≡CFの混合比を調節して選択比を制 20 御し、所望の選択比を得ることができる。

## [0085]

【発明の効果】本発明によれば、エッチングガスの備え た第1のガスが、Si保護性・レジスト保護性・Si, N.保護性が大きい性質を有するので、Siエッチレー ト・レジストエッチレート·Si,N,エッチレートが小 さくなる。また第1のガスがSi〇、付着性が小さくな い性質を有するとともに第2のガスがSiO,エッチン グ性が大きい性質を有するので、Si〇ぇエッチレート が大きくなる。よって、結果として選択比((SiOzx 30 ッチレート)/(Siエッチレート)or(レジストエッチレ ート)or(S i, N, エッチレート)) を向上することがで きる。したがって例えば、64MDRAM (0.3 μm) 以降のプロセスで必要となる高アスペクト比形状のエッ チングが可能となる。またこのときSi〇,エッチレー ト自体も大きくなるので、SiOzエッチレートを大き く低下させる公知技術と異なり、SiOzエッチレート を低下させることなく選択比を向上することができる。 【0086】また第1のガスは、CO及びC,O,のうち 少なくとも一方をさらに含むので、CO又はC,O,はS 40 i 保護性・レジスト保護性・S i , N , 保護性が大きいの で第1のガスの他の成分の働きを補強する。またこのと きCO又はC,O,のSiO,付着性は中程度であるので 第1のガスの他の成分の働きを阻害しない。さらに第1 のガスであるC,F,を選択的に励起し解離させて第1の 解離種を生成させる第3のガスをさらに含むので、第3 のガスを適宜選択することでこの第3のガスに対応する C, F, の解離種の生成を選択的に促進することができ る。よって、所望の付着性・保護性・エッチング性を備 えたC, F, の解離種を得るようにC, F, の解離経路を制 50

御することができる。また第3のガスは、エッチングガ ス全体に対する体積比が50%以上であるので、選択的 励起促進作用を確実に行うことができる。さらにHe. Ne,Ar,Xeのうち少なくとも1つであるので、He は励起エネルギーが19.8 eVであるC,F,→CF+ CF'の解離をさせることができ、Neは励起エネルギ ーが16.2eVであるC,F,→CF+CF\*の解離をさ せることができ、Arは励起エネルギーが12.2eV であるC, F,→2CFの解離をさせることができ、Xe は励起エネルギーが8.0 e VであるC,F,→C,F+F の解離と7.6 e VであるC, F,→2 C F の解離をさせ ることができる。また第3のガスのエッチングガス全体 に対する体積比を増加させるので、付着フルオロ膜に衝 突するイオン数が増え、SiO,エッチレートを増加さ せることができる。よって選択比を向上させることがで きる。さらに第1のガスのエッチングガス全体に対する 体積比を増加させ、SiOz酸化膜表面の活性サイトを 増加させるので、結果としてSiO,酸化膜への中性解 **離種の付着レートを増加することができる。よってエッ** チレートを増加させて選択比を向上させることができ る。

24

## 【図面の簡単な説明】

【図1】母ガス分子及び解離種のSiO,付着性・SiO,エッチング性・Si保護性・レジスト保護性・Si,N、保護性を示す図である。

【図2】本発明の第1の実施例によるエッチング方法を 実施するエッチング装置の構成を示す概念図である。

【図3】第1の実施例の変形例によるエッチング装置の 構成を示す概念図である。

1 【図4】第1の実施例の変形例によるエッチング装置の 構成を示す概念図である。

【図5】第1の実施例の変形例によるエッチング装置の 構成を示す概念図である。

【図6】本発明の第2の実施例によるエッチング装置の 構成を示す概念図である。

【図7】分子軌道計算により評価したC,F,の解離特性を示す図である。

【図8】不活性ガスの準安定準位エネルギーを示す図で ある。

) 【図9】不活性ガスとこれに対応するC,F,の解離種との組み合わせを示す図である。

【図10】He・Arの準安定準位エネルギーの実測値と分子軌道計算によるしきいエネルギーを比較して示す図である。

## 【符号の説明】

- 1 マイクロ波導波管
- 2 磁石
- 3 エッチング容器
- 3 a プラズマ生成室
- 3 b 反応室

プラズマ

ガス導入系

ECR位置 Si基板

ウェハ支持台

髙周波電源

真空容器

アンテナ

エッチング容器

磁石

4

5 6

9 1 0

1 1

13

14

16

17

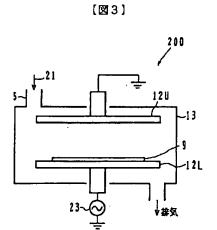
12L 電極 12U 電極

17a 円筒 17b 真空容器

23		
	*18	コイル
	19	グリッド電極
	2 1	エッチングガス
	2 1 A	エッチングガス
	2 1 B	エッチングガス
	23	髙周波電源
	25	ブラズマ
	26	ガス導入系
·	29	ガス導入系
10	100	エッチング装置
	200	エッチング装置
	210	エッチング装置
	300	エッチング装置
*	400	エッチング装置

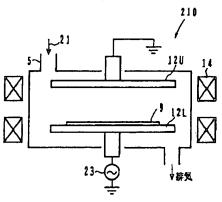
## [図1]

寄与	小	ф	大
(1) \$102和却性	CFe.CHF3. C2Fe. CH2F1.C4F8, C2F1.		
(2) S102 エッチング性	CO.Oz. CHzF, N.CzO.	CHF. CHF2, GsF3.C2F2 F.CH2F1. C2F,CF,(CF+)	G2F3+ GF2+GHF3+ GF3+ GF4 G4F1+ C1F4+ C4F4+
81部四年	Oz. CF3, CHF3.	Cafa, Cfa, Cafa,	C:F2. CF.(CF+),C2F,C0,C2O.
(3)	F. CF4.	Gafa, Gafa,	CHF2. C:F5, CH2F2.CHF.CH2F,
(4)		CHF3. C2F4.CF2.C2F3.	C2F2.CF.(CF+).C2F.CO.C2O.
レダス ) 保設性		C4F8. C4F7,	CHF2.C4F1. CH2F2.CHF.CH2F.
(5)	CHzF. CHzFz. CHFz. CHF,	,	G1F1, G1F3,
S13N(母口性	N.F.Oz. CFa. CHF3. CF3,		GF, (GF+), G1F, G0, C2O,

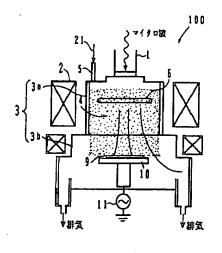


12L: 包括 12U: 電紙 13: 真空容器 200:エッチング装取

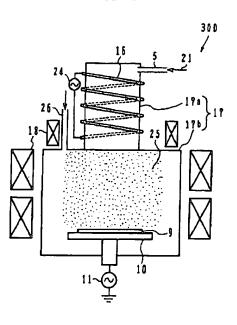




14: 磁石 23: 高周波な源 210:エッチング芸置 【図2】

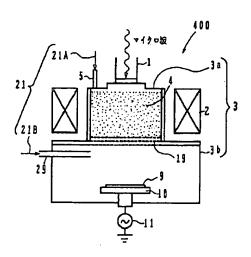


[図5]



16:Tンテナ 17:エッチング容器 17a:円筒 17b:具空容器 18:コイル 25:ブラズマ 26:ガスぶ入系 300:エッチング萩配

[図6]



19: グリッド ほね 21: エッチングガス 21A: エッチングガス 21B: エッチングガス 29: ガス取入系 400: エッチング女民 【図7】

DE DE	しきいエネルギー	#Ga	しきいエネルギー
C1F+F	5.8 a V	2CF.CzF+F	13.8mV(四口する以近に分称)
2 CF	7.5 a Y	CF.CF+	15.20Y
C1F+F	8.0 o V	CF.CF+	17.36 V
2 C F	12.2 a V	CF.CF+	19.80V

[図8]

不活性ガス元素	学安定の位ェネルギー(eY)
He	19.82 - 20.61
Ne	16.62 . 16.72
λr	11.55 , 11.72
χr	9.92 , 10.55
χe	8.32 , 9.45

【図9】

不活性ガス	На	Ne	1.4	χo
なりは	CF.CF+	CF,CF+	CF	C2F, CF

特開平8-31802

(16)

【図10】

ガス	****~ 区刻中在王守存	けないエネルギー しきいエネルギー	計算中間経路	解庭員 (実別と一致)
He	21.2e¥	21.20Y (反结合效应)	なし	\$1Hx+ \$1#
1 A	11.7eV	12.2eY (非反结合员证)	8.6~8.8 e Y © 反结合轨道に 空間	\$1Hx \$1H* \$14